Ⅲ He^3-He^4 混合液における相転移について

東大理・物理　高木　伸

（８月１日受理）

1969年以前の状況については，すでにすぐれた報告がなされている（Ref. 1, 2）。ここでは，主にその後の実験データを簡単に整理し，それについて理論的な考察を加えてみたい。

§1. Notation

実験はほとんどが飽和蒸気圧下で行われているが，近似的には圧力一定とみなして差しつかえない場合が多い。以下では常に圧力一定とし，圧力変数は書かない。

単位モルあたりのGibbsの free energyをgとすると

$$dg=-s\,dT+\phi\,dx,\qquad x=\frac{n_3}{n_3+n_4}\ ,\qquad \phi=\mu_3-\mu_4\ .$$

n_3，n_4 はそれぞれHe^3，He^4のモル数，μ_3，μ_4はそれぞれの化学ポテンシャルである。

独立変数を示強変数で統一した方がよい場合には，$F\equiv g-\phi x=\mu_4$ を用いる。

$$dF=-s\,dT-x\,d\phi.$$

§2. 実験データ

2.1　相図：ラムダ線は $x=x_c\simeq 0.67$, $T=T_c\simeq 0.87\mathrm{K}$ で終り，そこから二相分離が始まる（Ref 7）。第二種相転移の臨界線三本が点（T_c，x_c）において会合すると期待される（Ref 3）ので，この点を三重臨界点と呼ぶことにする。

2.2　ラムダ線近傍での比熱C_x（Ref 4, 5）

小さいxに対しては，純粋なHe^4と同じく対数発散が観測される。発散の係数はxとともに減少し，$x\gtrsim 0.2$ では発散が消え，ラムダ線上でcuspを示す。（したがってC_xは連続）。このcuspはxがx_cに近づくにつれて減少し，ついには

消滅するようにみえる。ただし実験の精度はあまりよくない（ x_c の近似では，$|T-T_\lambda| \gtrsim 10^{-3}K$ ）。

2.3　ラムダ線近傍での比熱 C_ϕ

直接測ることはできないが，C_ϕ と C_x を結ぶ熱力学関係式を用いて解析してみると，$x \lesssim 0.4$ では，ラムダ線で C_ϕ が発散すると仮定しても矛盾しない（ Ref. 4 ）。$x \gtrsim 0.4$ についても解析がない。

2.4　ラムダ線近傍での He^3 の濃度のゆらぎ　$\kappa \equiv \frac{\partial x}{\partial \phi})_T$

蒸気圧曲線の実測をもとにして，熱力学的に求められている（ Ref. 6, 尚，光散乱による κ の直接測定も技術的に可能になりつつあることが，今回の研究会で生嶋教授から報告された）。ラムダ線に充分近づいているとは言いがたい。（ $|T-T_\lambda| \gtrsim 10^{-2}K$ ）が，結果は κ は不連続（ $\kappa_- > \kappa_+$，ただし添字 +，- はそれぞれ常流体相，超流体相を示す）であり，$T_\lambda \to T_c$ のとき $\kappa_\pm \to \infty$ となり，連続になる。

2.5　三重臨界点付近での性質

臨界指数を用いて整理してみると以下のようになる。

i)　二相分離線の方程式（ Ref. 7 ）

$$|x_\pm - x_c| = C_\pm (T_c - T)^{\beta_\pm} \qquad \beta_\pm \simeq 1, \qquad a_-/a_+ \simeq 3.5$$

ii)　二相分離線に沿っての密度のゆらぎ（ Ref. 5 ）

$$\kappa_\pm = b_\pm (T_c - T)^{-\gamma'_\pm} \qquad \gamma'_\pm \sim 1, \qquad b_-/b_+ \sim 10$$

iii)　$x = x_c$ での密度のゆらぎ（ Ref. 6 ）

$$\kappa \propto (T - T_c)^{-\gamma} \qquad \gamma \sim 1$$

iv)　$T = T_c$ での化学ポテンシャル

$$\phi_\pm - \phi_c = \frac{1}{d_\pm} |x - x_c|^{\delta_\pm} \qquad \delta_\pm \sim 2, \qquad d_-/d_+ \sim 70$$

註：Ref. 7によると，二相分離線は三重臨界点でcuspを示すが，実験精度から言って，このcuspの存在は確立されていない。

臨界指数がすべて整数でしかも所謂 classical value に近いことが，注目に値する。

§3.　ラムダ線近傍についての理論的考察

3.1 Fisher の仮説 (Ref. 8, 9, 10)

〝相転移に直接に関与する変数 T, h (h はオーダー・パラメーターに共役な field) に加えてもう一つの自由度が存在するとき，その自由度を記述する示強変数を一定に保つ限り，相転移の基本的性質 (具体的には，臨界指数) は不変である″ というのが Fisher の一般的推測である。この推測が正しいためには，熱力学函数が次のような性質をもてばよい (十分条件)。

$$F(Th\phi) = F_0(T^*(Th\phi),\ h^*(Th\phi)) + F_1(Th\phi)$$

He^3 - He^4 混合液の場合にあてはめてみると，F_0 は純粋な He^4 の熱力学函数，$\phi = \mu_3 - \mu_4$，h はオーダー・パラメーター Ψ (Boson の消滅演算子の期待値) に共役な field，T^*，h^*，F_1 は T，h，ϕ non-singular な函数，である。T^*，h^* は臨界点からの有効距離を表わす ($h^*(T 0 \phi) = 0$ と仮定)。適当な変数変換によって $(h, \Psi) \rightarrow (\frac{1}{2}(\vec{v_s} - \vec{v_n})^2,\ \rho_s)$ とすることができることを次節で用いる (Ref. 10, 11.)。ただし，$\vec{v_s}$，$\vec{v_n}$ はそれぞれ超流体と常流体の速度。ρ_s は超流体密度，である。

3.2 Fisher の仮説の帰結

i) $\phi =$ 一定のとき，臨界指数は純粋な He^4 と同じである。したがって，たとえば C_ϕ は対数発散を示す。

ii) $x =$ 一定のとき，温度による微分が，$\phi - T$ 平面でのラムダ線の接線方向に沿った微分という特殊なものになり，臨界指数が変化する。

イ. $C_x^{\pm} = B(x) - C^{\pm}(x) / |\ell n\, |T - T_\lambda(x)||$

つまり C_x は cusp をもち，連続で，§2. 2 と合う。

ロ. $\Psi \sim |(T - T_\lambda(x)) / \ell n\, |T - T_\lambda(x)||^{\beta_0}$

$\rho_s \sim |(T - T_\lambda(x)) / \ell n\, |T - T_\lambda(x)||^{\zeta_0}$

ただし，β_0，ζ_0 は純粋な He^4 の臨界指数

ハ. 実際上，このような臨界指数の変化が観測できるのは

$|T - T_\lambda(x)| < T_\lambda(0)\ \exp(-D/x)$

の温度領域であり，これ以外の領域では純粋な He^4 の臨界指数が観測される（ D は一般論では決まらない定数）。この事情は §2. 2 と定性的に合う。

ニ. $\kappa_{\pm} \propto \left(\frac{dT}{d\phi}\right)_\lambda^2 A_{\pm} \,|\, \ell n \,|\, T-T_\lambda(x) \,|\,| + \text{const.}$

$\left.\frac{dT}{d\phi}\right)_\lambda$ は $\phi - T$ 平面でのラムダ線の傾きで，これが小さいために $\kappa_{\pm}$ の発散が観測されないと思われる（ $x \to 0$ の極限では $\left.\frac{dT}{d\phi}\right)_\lambda = 0$ ）。$\left.\frac{dT}{d\phi}\right)_\lambda$ は x の単調増加函数と期待されるから， $x \to x_c$ のとき $\kappa_{\pm}$ の発散が見えてくることがうなづける。また， $A_{\pm}$ は純粋な He^4 の比熱の対数発散の係数で，$\kappa_- > \kappa_+$ と $A_- > A_+$ で対応しているとして矛盾しない。（§2. 4）。

3.3 微視的理論

Patashinskii et. al. の方法（Ref. 12）を用いた計算（Ref. 13）はFisherの仮説と矛盾しないようである。実際， §3. 2 の i) 及び ii) のイ が具体的に示された。陽わに h を含んだ計算はなされていない。

§4. 三重臨界点についての理論

三重臨界点の存在自体は特異なものではなく，ある種の磁性体において観測される（Ref. 14）。また He^3 - He^4 混合液に対する格子模型によって示すこともできる（Ref. 15, 16）。しかし分子場計算はすべてLandau理論を乗り越えられないという点で不十分である。

4・1 Landau理論とその拡張

LandauはGibbsのFree energyを $g_+ = g_0$， $g_- = g_0 - f_s$， f_s は超流体凝縮のエネルギーと書き，次のように仮定した。

i) g_0 は（ T_c， x_c ）のまわりでregularに展開できる。

ii) $\frac{\partial^2 g_0}{\partial x^2} \neq 0$

iii) $f_s \propto (T - T_\lambda(x))^2$

その結果は， $T-x$ 平面でのラムダ線が二相分離線の常流体側と滑らかにつながり，実験と合わない。また比熱のとびが常に有限であることも実情にそぐわない。そまで， Ref. 2. の精神にならって上の仮定の ii) と iii) を変更する。

ii)′ $\dfrac{\partial^2 g_0}{\partial x^2} = a\,(x-x_c)^2 + b\,(x-x_c)(T-T_c) + C\,(T-T_c)^2$

ただし，安定性条件から右辺は正値確定とする。

iii)′ $f_s \propto (x_c - x)^2\ (T - T_\lambda(x))^2$

こうすると，$T-x$ 平面での相図が実験と一致するようにパラメータ a, b, c を選ぶことができる。§2.5で導入した $b_\pm$, $d_\pm$ についても $b_-/b_+ \gg 1$, $d_-/d_+ \gg 1$ となるようにできる。§2.4とも合う。比熱についてはとびしか出ないが，ラムダ線でのとびと相分離線でのとびの比は

$\Delta C_x)_\lambda / \Delta C_x)_{p.s.} \ll 1$　となり，　$\Delta C_x)_\lambda = 0$

という実験結果と矛盾しない。ただし，臨界指数については $\gamma'_\pm = \gamma = 2$, $\delta_\pm = 3$ となる。これは ii)′ で二次形式を採用した所に問題があり，再考を要する。

最近，Rice et. al. (Ref. 17) が同様の考察を行っているが，ラムダ転移については触れておらず，矛盾なく相図が説明できるかどうか疑問である。

4.2　スケーリング仮説

三重臨界点ではLandau流のやり方は無力であるという立場にたって，熱力学函数に次の形を仮定する (Ref. 3, 18)。

$$F(T\phi) = \begin{cases} \varphi^{\mu+1} f\left(\dfrac{\tau}{\varphi^{\mu}}\right) + f_1(T, \phi) & \varphi > 0 \\ |\varphi|^{\mu+1} \tilde{f}\left(\dfrac{\tau}{|\varphi|^{\mu}}\right) + f_1(T, \phi) & \varphi < 0 \end{cases}$$

ただし，$\tau = T - T_c$, $\varphi = \phi - \phi_1(T)$, $\phi_1(T)$ は $\phi - T$ 平面でのラムダ線および二相分離線の方程式，f_1 は non-singular な函数である。f, $\tilde{f}$ を適当に選ぶことによって，相図を実験と合わせることができる。しかも

$$\gamma = \gamma'_\pm = \frac{1}{\mu} - 1, \qquad \delta_\pm = \frac{1}{\mu}$$

となり，$\mu = \dfrac{1}{2}$ と選べば実験に合う。また，ラムダ線での C_ϕ の発散の臨界指

は $1-\mu(1-\mu')$ ($\mu'<1$, μ' は適当に選べる) となり，対数発散も可能である。C_x はラムダ線で cusp をもつ。このように結果は実験をよく説明する。このスケーリング仮設の物理的意味は明らかでないが，最近磁性体に関して液滴模型による考察があり，参考になる (Ref. 19)。

§5. 結　び

第3節でみたように， Fisher 仮設は定性的に正しいようである。では，この仮設は $x<x_c$ では x の如何にかかわらず成りたち， $x=x_c$ でのみ突然破れるのであろうか。あるいは x_c 近傍でこの仮設が成りたつ温度領域は x とともに徐々に変化していて，一種の cross-over effect が観測されるのであろうか。三重臨界点に対する考え方とからんで興味のある点である。

三重臨界点付近での実験精度は今の所かなり悪い。そして臨界点に充分近づいているとは思えない。したがって，第2節でまとめた〝臨界指数〃が〝真の臨界指数〃であるという保証はない。このことから言って，少くとも現段階の実験を解釈するのに分子場論的な立場から出発して考えるのもあながち無意味ではないであろう。

ここでは主に形式論を論じたが，もっと物理的な考察が望まれるのは言うまでもない。

§ 謝　辞

準備段階で色々コメント頂いた，久保研，和田研の人々，臨界指数について教えて頂いた鈴木・山崎先生，更に二流体論について示唆を下さった碓井先生，山下さん，特に熱力学について有用な議論をして貰った川本さんに感謝します。

高木 伸

Refevences:

1. K.W. Taconis and R. De Bruyn Ouboter, Progvess in Low Tempevature Physics, edited by C.J. Gorter (Novth — Holland Publishing Company, Amsterdam , 1964) Vol. 4 , p.38.
2. 恒藤敏彦 , 固体物理 4 (1969), 652.
3. R.B. Griffiths, phys. Rev. Letters 24 (1970), 715.
4. F.Gasparini and M.R. Moldover, Phys. Rev. Letters 23 (1969), 749.
5. T.A. Alvesalo, P.M. Berglund, S.T.Islander, G.R. Pickett and W. Zimmermann, Jr., Phys. Rev. A4 (1971) , 2354。
6. G. Goellner and H. Meyer, Phys. Rev. Letters 26 (1971), 1534.
7. E.H. Graf, D.M. Lee and J.D. Reppy, Phys. Rev. Letters 19 (1967), 417.
8. M.E.Fisher. Phys. Rev. 176 (1968), 258.
   M.E.Fisher and P.E. Scesney, Phys. Rev. A2 (1970), 826.
9. R.B.Griffiths and J.C. Wheeler, Phys. Rev. A2 (1970), 1047.
10. I.M. Khalatnikov, Introduction to the Theory of Superfluidity (W.A. Benjamin, Inc., New York 1965), Chap. 8.
11. P.C. Hohenberg and P.C.Martin, Annals of Phys. 34 (1965) , 291.
12. A.Z. Patashinskii and V.L. Pokrovskii, JETP 19 (1964), 677.
13. H. Kawamoto and T. Tsuneto , to be published.
14. D.P. Landau, B.E. Keen, B. Schneider and W.P. Wolf, Phys. Rev. B3 (1971) 2310.
    D.P. Landau, Phys. Rev. Letters 2B (1972) 449.
15. M.Blume , V.J. Emery and R.B. Griffiths, Phys. Rev. A4 (1971), 1071.
16. S.Takagi, Prog. Theor. Phys. 47 (1972), 22.
17. O.K. Rice and D.R. Chang, Phys. Rev. A5 (1972), 1419.
18. E.K. Riedel, Phys. Rev. Letters 28 (1972), 675.
19. L. Reatto, Phys. Rev. B5 (1972), 204.

He^3 ー He^4 混合液（ Review ）に関する質疑応答　　　高　木　氏（東大理）

（生嶋氏）mixture の場合, compressibility のみかけの発散が実際に観測されるか？

（川本氏）みかけの発散の現われる領域が, 非常に限られているので, 実際上は, 難しいのではないかと思う。

（生嶋氏）$\zeta(x)$（$\rho_s(x) \equiv \varepsilon^{\zeta(x)}$, x：He^{3}の濃度）が, 観測にかかるのは, どれくらいの温度領域か？

（高木氏）ΔT^x（$\Delta T < \Delta T^x$のとき, $\rho_s(x) \sim \varepsilon^{\zeta(x)}$）を決める式で, exponent の中に undefined constant が含まれているので, オーダーさえ当れない。（ $\Delta T^x \sim T^0_\lambda \exp(-\mathrm{const}/\mathrm{A}x)$ ）

（高木氏）Griffithhs ー Riedel 理論に従って計算すると, $C_\phi \propto \varepsilon^{-1}$, $\frac{\partial Cx}{\partial T} \propto \tau^{-\frac{1}{\mu}}$ となって, Fisher 仮説と合わなくなる。

（鈴木氏）F_0（$\tau/\varphi\mu$）の中に logarithmc な singularity があれば, 変って来る筈。